

CONTENTS

- I 粉じん中の遊離けい酸含有率測定解説
II 金属腐食解説 一局部腐食の種類と発生原因について一

技術特集

粉じん中の
遊離けい酸含有率測定解説

分析事業本部 技術部

酒井 信弥



1. はじめに

粉じんは、土石、岩石、鉱物などを破碎したり研磨、切断したりする場合に発生し、空気中に浮遊する固体の粒子状物質である。例えば次のような作業から発生する。

- (a) 鉱山坑内の鉱物の掘削、トンネル工事などの岩石の破碎
- (b) 岩石や鉱物の切断や研磨、金属製品の切断、仕上げ研磨
- (c) 粉状の原料の混合、粉状鉱石の混合や散布、セメントや鉱石又は炭素原料の袋詰め
- (d) 金属のアーク溶接、溶射

粉じんは有害な化学物質を含む場合がある。そして吸入した粉じんの大きさ（粒径）が気管の繊毛などにより体外に排出される程度であればよいが、微細であれば肺の奥まで到達する。そうした場合健康障害を引き起こす。

労働安全衛生法及び粉じん障害防止規則は、「土石、岩石、鉱物、金属または炭素の粉じんを著しく発散する屋内作業場」に定期的な作業環境測定を義務付ける。その測定の対象は空気中の粉じんの濃度及び粉じん中の遊離けい酸の含有率である。特に遊離けい酸含有率は、作業環境の優劣を示す管理区分を決定する重要な測定項目であり、正確な測定が求められる。

そこで本稿は、測定実務者の立場から遊離けい酸含有率測定の概要、手順、注意点などについて紹介する。作業環境測定を委託する方、実際に測定に従事する方の参考になれば幸いである。

2. 遊離けい酸と作業の管理

2.1 粉じんの危険性

粉じんを吸う環境下の作業を長期間続ければ、場合により数十年後に深刻な症状つまり肺が粉じんを排除できず炎症を起こし組織が変化するじん肺を発病する。一度罹患すると治癒せず、治療法もない。

粉じんのうち、遊離けい酸が最も有害な成分である。そして有害性は、遊離けい酸の含有率が増せば高くなる。発がん性等のリスクを抑え健康障害を防ぐため、粉じんの作業環境の状態を評価する指標の管理濃度は、遊離けい酸の含有率に基づき定められる。遊離けい酸は、じん肺の一種であり職業性肺疾患の珪肺を引き起こす物質として知られている。

2.2 遊離けい酸

遊離けい酸は、おおよそ結晶質シリカを指し、けい素（Si）が酸素（O）と結合した鉱物（ SiO_2 ）をいう。石英の他トリジマイト、クリストバライト、コーサイト、ステイショバライトなどの鉱物種が知られている。

石英は一般的な造岩鉱物の一つであり、岩石の主成分として存在する。トリジマイト及びクリストバライトは石英が変化した鉱物であり、コーサイト及びステイショバライトは人造鉱物である。従って作業環境中の粉じんは石英を多く含み、その他の鉱物の含有量が著しく少ない。

2.3 粉じん作業の管理

前述の危険性があるため、労働安全衛生法（粉じん障害防止規則）及びじん肺法は、粉じんの発生する場所の作業を特定粉じん作業と定め、じん肺の予防及び粉じん障害防止対策を推進する。粉じん作業の管理は、予防が重要であり、作業者の健康管理と作業環境管理及び作業管理を基本とする。健康診断、局所排気や換気装置の設置、湿潤化による飛散抑制、作業環境測定による作業環境改善、保護具などの必要な措置を講じる。

2019年に厚生労働省が粉じんの作業環境測定を実施した事業所に、測定結果（管理区分）に関するアンケート調査を行った。回答を得た事業所のうち、11.1%が作業環境に改善の余地がある第2管理区分、3.9%が作業環境が適切でない第3管理区分に該当した。

3. 遊離けい酸含有率測定の対象及び手順

粉じんを発生する屋内作業場は、空気中の粉じんの濃度及び粉じん中の遊離けい酸の含有率を対象として作業環境測定を行うが、本節はそのうち遊離けい酸含有率の測定手順等を説明する。

3.1 測定の対象

遊離けい酸含有率の測定は、表1の粉じんなど三種を対象とする。試料は、表1の方法により採取し、その実例を写真1、と写真2に示す。

表1 遊離けい酸含有率の測定対象及び試料採取方法

測定対象		試料採取方法
対象	内容	
浮遊粉じん	作業環境空气中に浮遊する粉じん	分粒装置を通してグラスファイバーフィルターに捕集
堆積粉じん	作業場の腰より高い位置の梁や設備等の上に堆積している粉じん	刷毛で集めてビニール袋、紙コップなどに採取
原石・原材料	作業で使用する土石、岩石、鉱物などの原材料	－

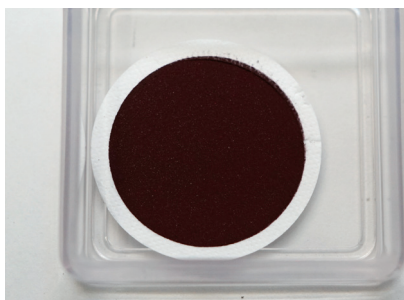


写真1 浮遊粉じん



写真2 堆積粉じん

3.2 測定の手順

三つの測定対象それぞれにより遊離けい酸含有率の測定手順が異なる。測定手順を図1に示す。図1の丸囲み数字が示す手順について、説明を加える。

- ① 最初の手順が採取した試料の定性分析である。定性分析は、試料が遊離けい酸を含むかどうかを判定し、そして含む場合前述の石英、トリジマイトなどの鉱物種を特定する。
- ② 次手順が定量操作である。定性分析で検出・特定した遊離けい酸の含有率を求めるため定量分析を行う。定量分析の方法は、重量分析方法（りん酸法）とX線回折分析法の二つから選ぶ。石英のみを検出し、堆積粉じん及び原石・原材料が対象の場合、りん酸法が使える。
- ③ 堆積粉じんの定量分析は、次の試料を準備して行う。

りん酸法：液相沈降法により 10 μm 以下に粒度調整された試料

X線回折分析法：再発じん法により吸入性粉じんを捕集したグラスファイバーフィルター

準備した試料の分析対象粒径が違いため、りん酸法から求めた含有率はX線回折分析法と同じか高い結果となる。

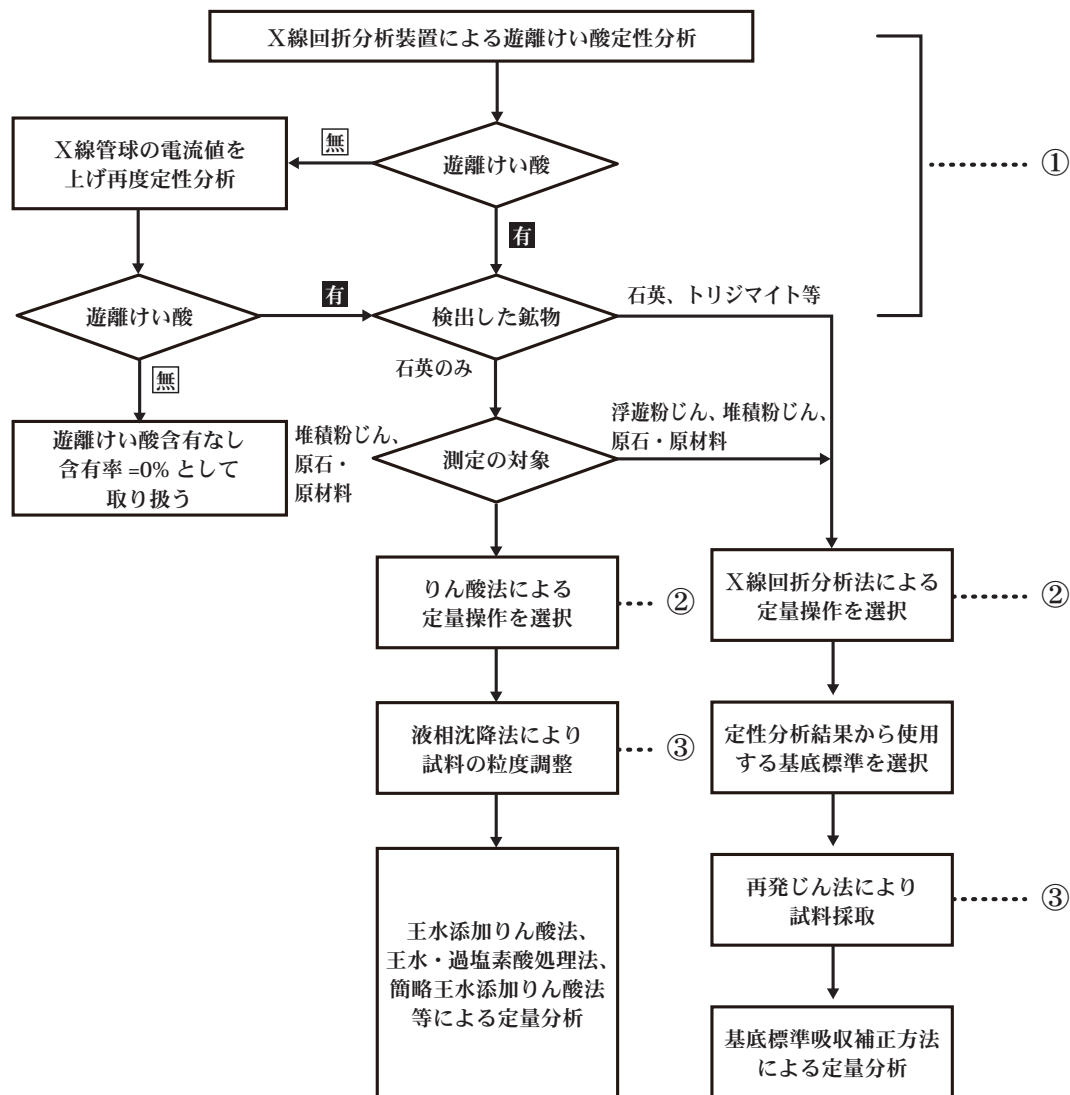


図1 遊離けい酸含有率測定手順
(注) 作業環境測定ガイドブック1¹⁾の図Ⅲ.1を一部変更し転載

3.3 X線回折分析装置による測定の実際（堆積粉じんの場合）

当社が実際に実施する堆積粉じんを対象とした、X線回折分析装置（写真3）による定性分析及び基底標準吸収補正方法による定量分析の手順は次の通り。

3.3.1 定性分析

- (1) 試料を目開き 75 μ m のフルイに通す。（写真4）
- (2) フルイを通過した試料を用い定性分析を行う。
 - (ア) 試料ホルダーに試料を充填する。
 - (イ) X線回折分析装置による分析（写真5）
 - (ウ) 標準試料のX線回折パターンと比較し、遊離けい酸の有無を判定する。（図2）

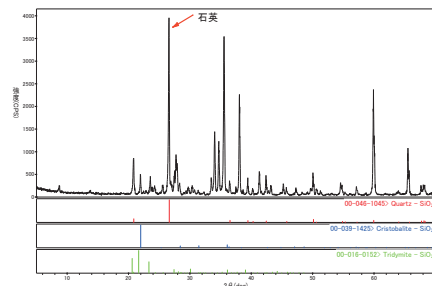


図2 回折パターンの一例



写真3 X線回折分析装置



写真4 フルイ



写真5 定性分析実施状況

3.3.2 定量分析

(1) 再発じん試料の作製

多段平行板式分粒装置を装着した再発じん装置（写真6）を用いて再発じんさせ、粉じんをフィルターに捕集し、その粉じん量を求める。多段平行板式分粒装置は、粉じんのうち粒径の大きな粒子を除く装置である。

(2) X線回折分析装置による定量分析

基底標準吸収補正法による定量分析を行う。基底標準吸収補正法は、試料によるX線の吸収の影響を補正する手法をいう。

(ア) 定性分析の結果を利用し定量用回折線と粉じんの試料の回折線の分離を確認。

(イ) フィルターに捕集した試料の回折線強度から粉じんの石英（クリストバライト、トリジマイト）の質量を求め、フィルターに採取された粉じん量で除し、その含有率を算出する。



写真6 再発じん装置

4. 測定の注意点

(1) 堆積粉じんの試料採取量

堆積粉じんの定性分析は、通常アルミニウム製の試料板（直径 25mm、深さ 2mm 程度）に粉末試料を充填して測定する。また、粒度調整した試料で分析するため、採取する堆積粉じんの量は数 g ～数十 g が望ましい。

(2) 有機物を含む試料

粉じんは、油等の有機物が混入する場合X線回折分析を妨げるため、700℃で1時間加熱処理し、有機物の除去後に供試する。加熱前と加熱後試料のX線回折パターンをそれぞれ図3と図4に示す。加熱処理により明瞭なピークが得られることが分かる。

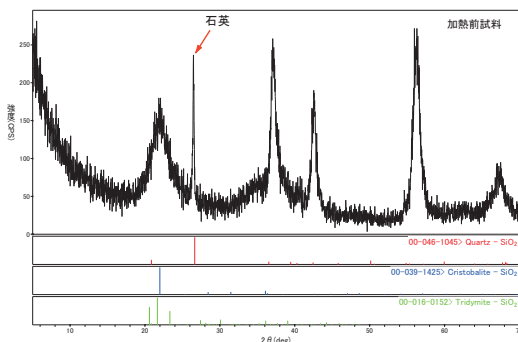


図3 加熱前試料

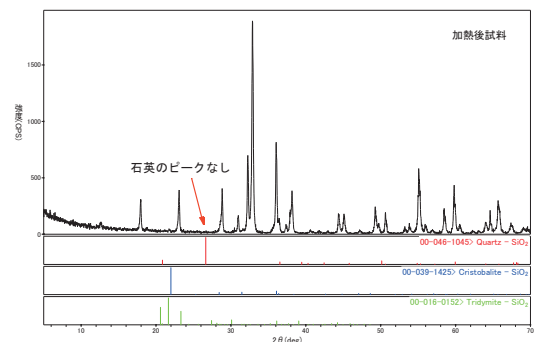


図4 加熱後試料

(3) 石英の妨害物質

石英の定量分析の際、主回折線に重なるか近接する回折線のある妨害物質が影響を及ぼす場合がある。妨害物質は例えば、ムライト、シリマナイト、グラファイト、アラゴナイト、針鉄鉱、ジルコン、硫化亜鉛、硫化鉛、炭化鉄、水酸化バリウム、雲母鉱石などである。影響のある場合、第2強線あるいは第3強線を用いる。

5. さいごに

作業環境測定に利用する粉じん中の遊離けい酸測定について、当社が実際に行う操作を中心に紹介した。冒頭に述べたとおり、遊離けい酸は作業環境の状態を把握する重要な測定項目である。当社はこれからも測定技術の研鑽を重ね、作業環境改善に資するよう正確なデータ提供に努めたい。

[参考資料]

- 1) 日本作業環境測定協会編. 作業環境測定ガイドブック1：鉱物性粉じん・石棉・RCF. 第6版. 日本作業環境測定協会. 2018. 208p.
- 2) 厚生労働省, 賃金福祉統計室. 令和元年労働安全衛生調査(労働環境調査). 有害業務の種類、作業環境測定評価(複数回答)別事業所割合及び作業環境測定評価別作業場数割合

金属腐食解説－局部腐食の種類と発生原因について－

分析事業本部 技術部
田中 憲治



1. はじめに

金属は優れた諸性質を有し、様々な部品や構造物等に使用されているが、設置環境や使用条件により腐食が発生する場合がある。腐食が進行すればその性能が低下し使用に耐えなくなり、重大な事故や損害に繋がりがねない。

そして腐食は、労働災害の原因にもなり得る。装置産業である金属、化学、石油、製紙、セメントなどの業界は、高度成長期に設けた生産設備を30年以上使い続けるとされる。そのため設備に設けた点検通路や作業床、踊り場、階段などの付帯設備も腐食等の劣化が進み、事故に至る場合もある。労働者が立ち入る付帯設備の劣化点検と安全対策が求められる。

平成29年に厚生労働省が日本アルミニウム協会など12業界団体に、付帯設備の劣化状況についてアンケート調査を行った。海水、水（蒸気、雨水含む）、酸、粉じんに含まれる腐食性物質による、付帯設備の腐食の存在が回答に挙げられている。そして回答を得た457事業場の「著しい劣化が認められ放置しておく危険と考えられる」および「劣化が認められる」付帯設備は、併せて23,670箇所及び、身近に潜む危険といえる。

一方、同調査の対象団体において平成19～28年の10年間に報告された全労働災害2,709件の内、付帯設備劣化による労働災害は、22件を占め少ないが継続して毎年発生している。

腐食は、進行すると構造物の落下や足場等の破損による転落の様な人的被害のほか、漏水によるシステム全体の機能不全など、懸念される経済的損失も大きいため、原因の究明と対策が重要となる。

本稿は、腐食の中でも特に問題視される局部腐食を取り上げその種類と発生原理を解説する。

2. 腐食

腐食は、金属表面のほぼ全面にわたって腐食の形態が認められる全面腐食と、ピンホールなど腐食発生部位を除き一見健全のように思える局部腐食の二つに大別される。

全面腐食は、概ね均一に減肉し残存寿命が見込めるため対応策を講じやすい。一方、局部腐食は一般に侵食が速く想定外の問題に繋がる場合が多い。

次節に次の4種類の局部腐食について解説する。

- (1) 異種金属接触腐食（ガルバニック腐食）
- (2) 孔食
- (3) すき間腐食および通気差腐食（酸素濃淡電池腐食）
- (4) 粒界腐食

3. 局部腐食

3.1 異種金属接触腐食（ガルバニック腐食）

表1のイオン化傾向が小さい貴な金属とイオン化傾向が大きい卑な金属が接触し、後者の腐食が促進される現象をいう。

表1 イオン化傾向

Na	Mg	Al	Ti	Mn	Zn	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	Sn	Pb	Cu	Ag	Pt	Au
イオン化傾向（大） ←————→ イオン化傾向（小）																
卑 ←————→ 貴																

図1に炭素鋼とステンレス鋼を接続した場合に生じる異種金属接触腐食の概念図を示す。卑な金属である炭素鋼は、アノードとなって電子を放出すると共に鉄イオンが水中に溶け出す。一方貴な金属であるステンレス鋼※¹は、カソードとなって放出された電子を受け取ると共に溶存酸素の還元反応が起こる。その結果、炭素鋼とステンレス鋼の間にガルバニック電池が形成され、酸素が供給され続ける限り、炭素鋼が優先的に腐食され続ける。

写真1と2に、異種金属接触腐食の事例を示す。

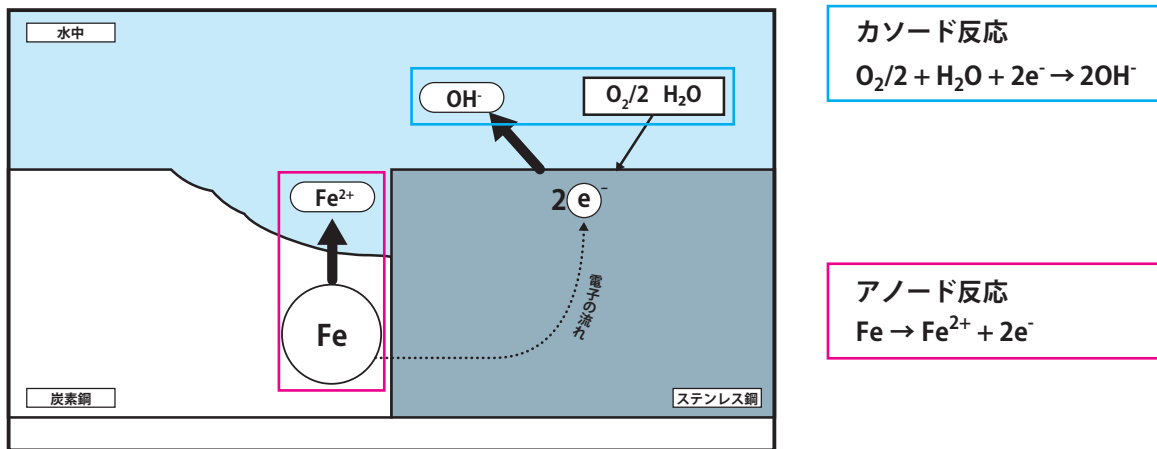


図1 炭素鋼とステンレス鋼の接続による異種金属接触腐食（ガルバニック腐食）の概念図

※1：ステンレス鋼は、表面に不動態皮膜 (Cr の酸化膜) を形成するため、炭素鋼より貴な金属となる。



写真1 炭素鋼－炭素鋼 の組み合わせ

同等の材質が接触する場合、写真の鎖は、腐食が軽微である。



写真2 炭素鋼－ステンレス鋼 の組み合わせ

異種金属が接触する場合、写真のステンレス鋼に対して卑な金属である鎖 (炭素鋼) は、腐食の進行が著しい。

3.2 孔食

孔食は、開口部の大きさより深く穿たれ孔状に腐食する現象をいう。一般的にステンレス鋼、アルミニウム合金などの不動態皮膜※²を形成する金属に発生すると知られている。ただし表面が不動態化すれば炭素鋼、銅、亜鉛などでも生じる。

図2に、ステンレス鋼の孔食の概念図を示す。不動態皮膜は、環境中に塩化物イオンがあると局部的に破壊されピット (小さな孔) を生じる。ピットの周囲がカソード、ピットの中がアノードとなり、孔食が進展していく。

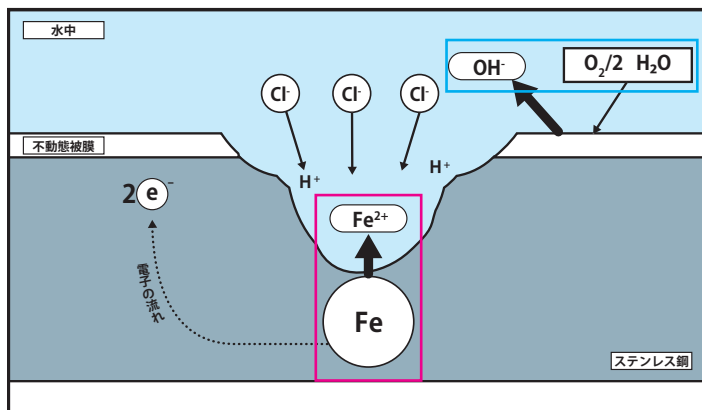
ピット内はステンレス鋼の溶解による金属イオン、そして金属イオンとの反応により水が分解され生成した水素イオン等の陽イオンの濃度が増し、周囲の塩化物イオン (陰イオン) を引き寄せる。

次いで引き寄せられた塩化物イオンがステンレス鋼から溶け出した鉄イオンと結びつき塩化鉄を形成する。この塩化鉄が加水分解され塩化水素を生成し、ピット内が酸性化する。

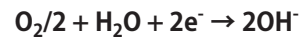
塩化物イオンの濃化により不動態皮膜を修復できないまま、ピット内の酸性化が促され、腐食が進行し孔が深くなっていく。

※2：ステンレス鋼の不動態皮膜は、厚さ数 nm の極めて薄い Cr の水和酸化物 (CrOOH) からなり、表面に酸素が触れると、直ちに形成される。この不動態皮膜の形成により、高い耐食性が得られる。なお 1nm は百万分の 1 mm を示す。

陽イオンのあるピット内へ泳動し、塩化物イオンが濃化し、塩化鉄を形成。



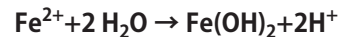
カソード反応



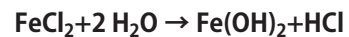
アノード反応 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

鉄イオンが溶け出し、腐食が進行。

鉄イオンと水の反応



塩化鉄の加水分解



塩化水素（塩酸）が生成されるため、ピット内が酸性化。

図2 ステンレス鋼の孔食の概念図

3.3 すき間腐食および通気差腐食（酸素濃淡電池腐食）

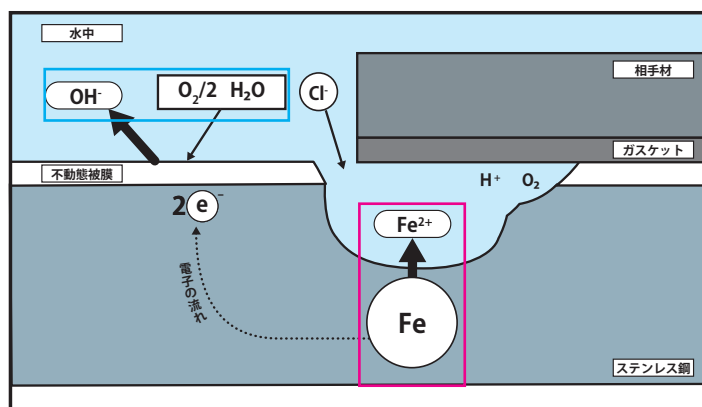
金属と金属、あるいは金属と非金属の近接したすき間が優先的に腐食される現象である。

図3に、ステンレス鋼とガスケットとの間のすき間腐食の概念図を示す。すき間部は、不動態皮膜の維持のために酸素を消費するが、溶液が入れ替わらないため新たに酸素が供給されず、酸素欠乏により不動態皮膜が不安定化^{※3}し、アノードとなる。対して、通気性の良い非すき間部がカソードとなり、その結果通気差（酸素濃淡）電池が形成される。

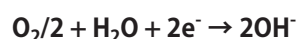
金属イオンと水の反応および塩素イオンの流入・濃化により、すき間部は液性が酸性化し不動態皮膜が破壊されてしまう。そして非すき間部より面積が狭いので腐食電流が集中し、すき間部は腐食が促進される。

図4に、鋳コブの通気差腐食の概念図を示す。酸素は、鋳コブの下側に届きにくい、周囲には潤沢に供給される。そのため鋳コブの周囲をカソード、下側をアノードとする通気差電池が形成され、下側に局部腐食が進む。

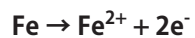
※3：ステンレス鋼の不動態皮膜は、常に溶解と再生を繰り返して動的平衡を保っていると考えられている。酸化剤（この場合は酸素）の供給を断たれると、不動態皮膜は不安定になり、鉄イオンが溶け出す（アノード反応）。



カソード反応

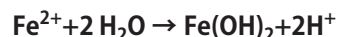


アノード反応



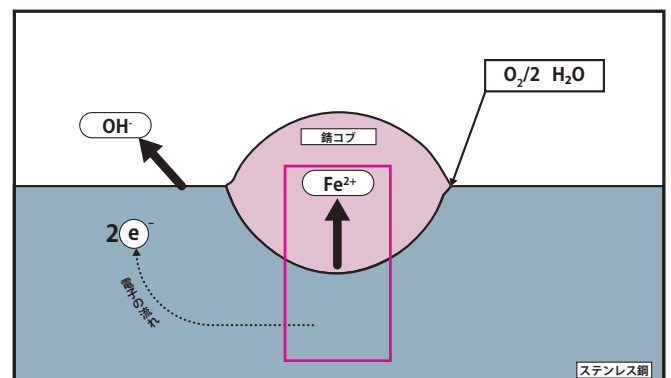
鉄イオンが溶け出し、腐食が進行。

鉄イオンと水の反応



塩素イオンの高濃度化により、ピット内が酸性化。

陽イオンのあるピット内へ泳動し、塩化物イオンが濃化。



アノード反応



鉄イオンが溶け出し、腐食が進行。



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ （水酸化第一鉄）は非常に不安定なため、 FeOOH （オキシ水酸化鉄：赤錆）となる。

図3 ステンレス鋼とガスケットとの間のすき間腐食の概念図

図4 鋳コブの通気差腐食の概念図

写真3に、すき間腐食の事例を示す。



写真3 海洋生物の付着によるすき間腐食

フジツボの付着部は下側の酸素が欠乏し、その周囲に酸素が十分供給されるため、通気差電池が形成され、すき間腐食が進行する。

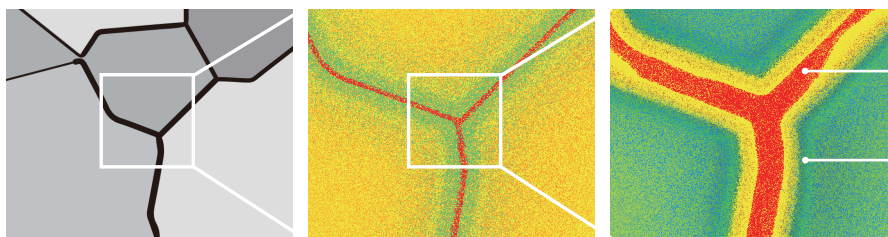
3.4 粒界腐食

結晶粒界に沿って腐食が進行する現象である。ステンレス鋼やアルミニウム合金にみられる。

本節はオーステナイト系ステンレス鋼の事例について解説する。

ステンレス鋼は、表面に不動態皮膜（クロムの酸化膜）を形成し、高い耐食性を示す。オーステナイト系ステンレス鋼は、500～900℃程度に一定時間加熱すると、材料中に含まれる炭素とクロムが反応して結晶粒界にクロム炭化物を析出する。このような状態を鋭敏化と呼ぶ。鋭敏化が進むと、結晶粒界の周囲は不動態化に必要なクロムが欠乏する。その結果粒界に沿って選択的に腐食するため粒界腐食と呼ぶ。

粒界腐食の原因となる鋭敏化を防止するには、1000～1200℃に加熱して炭化クロムを分解し急冷する溶体化熱処理（固溶化熱処理）を施す。又は材料からアプローチする場合、炭素の含有量を減らす、およびクロムよりも炭素と反応しやすいチタン又はニオブの添加を行う。



クロム炭化物が結晶粒界に析出。

■クロム欠乏層
(周囲のクロムが粒界へ移動。)

図5 オーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化（イメージ）

4. まとめ

局部腐食の種類とその発生原理を紹介した。腐食に関する知識を深めれば耐食材料の選定や防食処理の立案に役立ち、生産設備および付帯設備の性能維持・長寿命化に繋がる。

当社は断面観察、金属組織観察、EPMAを用いた元素分析、マッピング等の手法を駆使し、母材の成分や不良調査、腐食生成物の分析、設置環境（大気、水質）の調査に至るまで様々なアプローチから腐食原因究明のサポートを行っている。腐食に限らず破損や変色についてもお困りの際は是非ご相談頂きたい。

最後に本稿執筆にあたり、筆者の知る腐食原因調査の事例も当社HPの分析技術情報（Uni-Lab）に公開したので、是非ご確認ください。 <https://unichemy.co.jp/unilab/unilab-3853/>

[参考資料]

- 1) 厚生労働省、都道府県労働局、労働基準監督署。付帯設備の劣化による労働災害を防止するために。2018. 14p.
- 2) 藤井哲夫。目で見てわかる金属材料の腐食対策。日刊工業新聞社。2009. p.24-63,98-99.
- 3) 長野博夫。5孔食・すきま腐食。講座。材料。1978, 27(294), p.309-314.
- 4) 鈴木紹夫。ステンレス鋼のすきま腐食。防食技術。1979, 28(1), p.38-45.
- 5) 堅田智洋。「半分、赤い。」～鉄鋼材料の腐食 防食に関する基礎知識～、第3回 金属腐食の現象について（その2）、シリーズ・技術調査報告。明日の下水道。2019, (77), p.28.
- 6) 黒木信典。建築設備における配管・機器の診断、リフォーム実務。総合教育企画。1987. p.7.
- 7) 松島巖。錆と防食のはなし。日刊工業新聞社。1993. p.46-49.